

川崎製鉄技報
KAWASAKI STEEL GIHO
Vol.18 (1986) No.3

CO ガス回収精製装置の設備概要と操業実績

Installation and Operation of High Purity CO Gas Recovery Plant

小泉 進(Susumu Koizumi) 藤田 恒夫(Tuneo Fujita) 桜谷 敏和(Toshikazu Sakuraya)

要旨：

水島製鉄所では、60 年 7 月より転炉ガスを原料とする高純度一酸化炭素分離精製装置(COPISA)を建設し、隣接する化学工場に対して高純度 CO ガスのパイプライン供給を開始した。本装置は 2 段階の吸着操作により転炉ガスから高純度 CO ガスを分離精製するものであり、CO、CO₂、N₂を主成分とする LD ガスから第 1 段階で CO₂を吸着除去し、第 2 段階で CO を選択吸着することにより 98%以上の高純度 CO ガスを得る。本設備の CO 製造能力は 410Nm³/h であり、製造された CO ガスは合成化学原料として用いられるとともに、製鋼工程において底吹き用アルゴンガスの代替としても用いられている。

Synopsis：

Mizushima Works installed a high purity CO gas recovery plant COPISA (CO pressure induced selective adsorption) and began its CO supply to a neighboring chemical factory in July 1985. COPISA separates a high purity CO gas from the LD gas by the PSA process. From the LD gas, which consists mainly of CO, CO₂ and N₂, CO₂ is adsorbed in the 1st stage adsorption, and CO is selectively adsorbed in 2nd stage adsorption. By this process, more than 98% high purity CO is recovered. Capacity of this plant is 410 Nm³/h, and product CO is used as raw material for synthetic chemistry and also as the bubbling gas in the steelmaking process.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

Installation and Operation of High Purity
CO Gas Recovery Plant小泉 進
Susumu Koizumi
水島製鉄所 エネルギー
一部第2動力課 課長藤田 恒夫
Tuneo Fujita
エンジニアリング事業
部 製鉄エンジニアリ
ング技術部プラント技
術室 主査(部長補)桜谷 敏和
Toshikazu Sakuraya
鉄鋼研究所 プロセス
研究部製鋼研究室 主
査(課長)

1 緒 言

転炉ガスはCO含有率が高く、未分解の炭化水素、硫黄化合物の含有量が少ないなどの特徴により、近年いわゆるC1化学などに対するCO供給源として有望視されている。しかし、転炉ガスからのCO分離には、物理的特性の類似したCOガスとN₂ガスの分離が必要となり、深冷分離、吸着法(PSA法)などの物理的方法による分離は困難とされていた。このため従来COガス分離技術としては吸収液を用いるCOSORB法(トルエン・CuAlCl₄+CO⇌CO・CuAlCl₄+トルエン)が実用化されていたが、同方式は原料ガスに対する前処理条件が厳しく、コスト的に中、小規模設備には不向きである。これに対し既報¹⁻³⁾のごとく当社においては大阪酸素工業株式会社と共同で、2段階吸着操作を用いることによりPSA方式による転炉ガスからのCOの分離システムCOPISA(CO pressure induced selective adsorption)を開発し、千葉製鉄所におけるパイロットプラントテストに成功した。COガスは工業ガスとしては市場規模が年間約10万m³と小さいため、実用プラントの設置にあたっては、新規需要の開拓を必要とするが、水島製鉄所に隣接する三菱瓦斯化学株式会社水島事業所においてメタキシレンをベースとした無水トリメリット酸(C₆H₃(CO)₂・OCOOH)の製造プラントが計画され、同プラントに対する高純度COの供給を主目的としてCOPISA実用1号機の建設が具体化した。本プラントで製造されるCOガスは、所内転炉において撹拌用アルゴンガスの代替ガスとしても使用される。以下にCOPISA実用1号機の概要および稼働状況について述べる。

要旨

水島製鉄所では60年7月より転炉ガスを原料とする高純度一酸化炭素分離精製装置(COPISA)を建設し、隣接する化学工場に対して高純度COガスのパイプライン供給を開始した。本装置は2段階の吸着操作により転炉ガスから高純度COガスを分離精製するものであり、CO、CO₂、N₂を主成分とするLDガスから第1段階でCO₂を吸着除去し、第2段階でCOを選択吸着することにより98%以上の高純度COガスを得る。本設備のCO製造能力は410Nm³/hであり、製造されたCOガスは合成化学原料として用いられるとともに、製鋼工程において底吹き用アルゴンガスの代替としても用いられている。

Synopsis:

Mizushima Works installed a high purity CO gas recovery plant COPISA (CO pressure induced selective adsorption) and began its CO supply to a neighbouring chemical factory in July 1985. COPISA separates a high purity CO gas from the LD gas by the PSA process. From the LD gas, which consists mainly of CO, CO₂ and N₂, CO₂ is adsorbed in the 1st stage adsorption, and CO is selectively adsorbed in 2nd stage adsorption. By this process, more than 98% high purity CO is recovered. Capacity of this plant is 410Nm³/h, and product CO is used as raw material for synthetic chemistry and also as the bubbling gas in the steelmaking process.

2 計画の背景

水島地区では従来よりコンビナート企業間での資源、エネルギーの共同利用を積極的に推進しており、水島製鉄所においても同地区内企業に対して酸素ガス、窒素ガス、副生ガスなどのパイプライン供給を実施してきた。さらに近年の液化酸素、窒素、アルゴンの工業ガスメーカーへの外販、都市ガスメーカーへの都市ガス製造供給においては各専業メーカーの製造業務を製鉄所において代行する段階に達している。この資源、エネルギーを通じたコンビナート産業間の結びつきは将来的にもより高度な次元で推進すべく検討、方向づけが行われており、今日の三菱瓦斯化学(株)に対するCOガスの供給は、合成化学原料の供給という新しい段階の第一歩となるものである。

3 計画の経緯

水島製鉄所に隣接する三菱瓦斯化学(株)では、従来化学原料としては比較的未利用であったメタキシレン(MX)をベースとして独自の技術により、高級可塑性の原料となる無水トリメリット酸(TMA)

* 昭和61年5月8日原稿受付

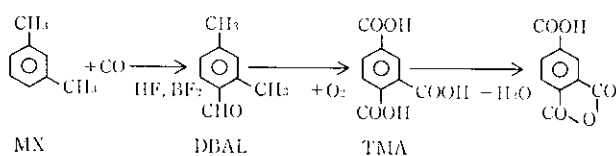


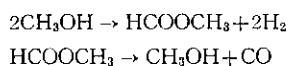
Fig. 1 TMA process from MX and CO

の製造プロセスを開発、水島において事業化を計画していたが、同プロセスにおいては、Fig. 1 に示すように、MX よりジメチルベンズアルデヒド (DBAL) を製造する工程で高純度の CO を必要とする⁴⁾。

この反応に使用される高純度 CO ガスは、触媒となる HF, BF₃ が H₂O により分解を受けるため H₂O (露点), O₂ (H₂ との反応により H₂O を生成) の規制が特に厳しく、以下の条件となっている。

- CO 純度: 98% 以上
- CO 圧力: 25 kg/cm²・g 以上
- CO 露点: -60°C 以下 (H₂O 10 ppm 以下)
- O₂: 1 ppm 以下

上記高純度 CO 供給手段として当初はメタノールを原料とする蟻酸メチル法が計画されていた。同方式は三菱瓦斯化学(株)にて開発されたもので以下のプロセスにより CO, H₂ を製造する



上記プロセスの製造フローを Fig. 2 に示す⁴⁾。本方式の場合、

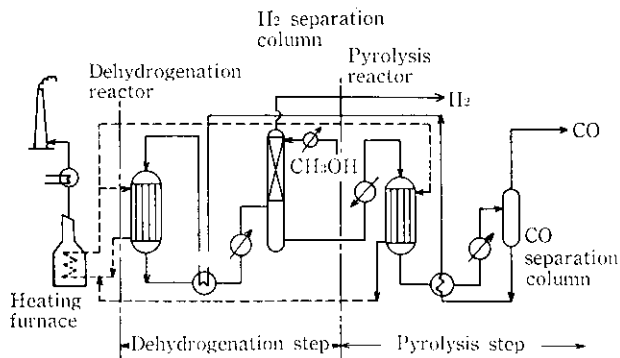


Fig. 2 Flowsheet of CO production by methyl formic acid process

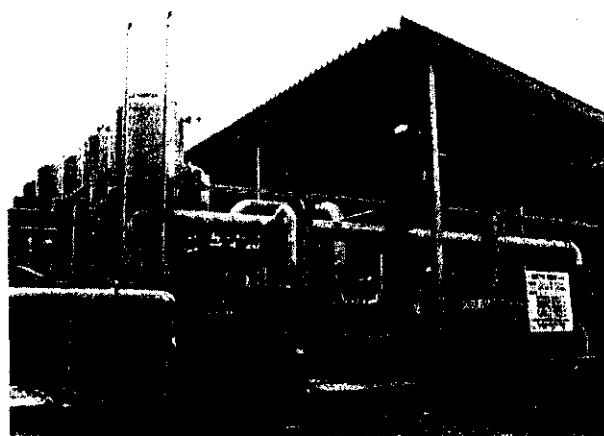


Photo 1 COPISA at Mizushima Works

製造変動費の約 9 割が原料メタノールで占められるのに対し、COPISA 方式の場合は電力コストが主体となり、変動費ベースでは約 1/2 と予測され、コンビナート企業間の資源エネルギー有効利用も考慮のうえ、COPISA 実用 1 号機による CO ガス供給が実現することとなった。なお、三菱瓦斯化学(株)への供給と同時に、所内 LD-KGC プロセスにおいて、攪拌用アルゴンガスの代替として CO ガスの使用が可能との見極めがついたため、所内向を含めた量の製造能力を持つ設備を設置することとした。Photo 1 に本設備の外観を示す。

4 COPISA プロセスの概要

COPISA の全体バランスフローを Fig. 3 に示し、全体フローを Fig. 4 に示す。本設備による LD ガスから的高純度 CO の分離、精製は大別して以下のプロセスから構成される。

(1) 前処理プロセス → (2) CO₂ 分離プロセス → (3) N₂ 分離プロセス → (4) 精製プロセス (脱酸素素, 脱 H₂O)

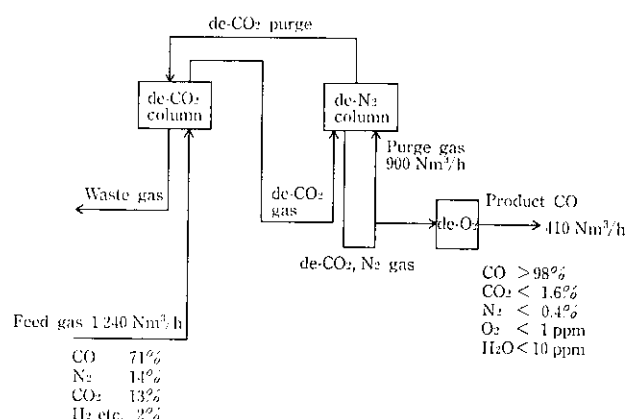


Fig. 3 Typical balance of COPISA

4.1 前処理プロセス

原料 LD ガスを昇圧、除塵して次工程の脱 CO₂-PSA (後述) に供給するプロセスであり、LD ガス圧縮機および除塵装置から構成される。COPISA は PSA 装置としては比較的低圧で作動することを特徴としており、LD ガスの必要供給圧力は 0.5~1.5 kg/cm²g 程度であるため、LD ガス圧縮機の型式としてはレシプロ式以外に、ルーツブローア、スクリー式なども使用可能である。

4.2 CO₂ 分離プロセス

原料 LD ガス中の CO₂ を選択的に吸着分離し、CO, N₂ を次工程に送るプロセスであり、脱 CO₂-PSA、排気真空ポンプなどから構成される。脱 CO₂-PSA は CO₂ に対して選択吸着性を有する活性炭などの吸着剤を充填した 2 塔または 3 塔の吸着塔から構成され、その吸着サイクルは以下の通りである。

(1) 吸着工程

再生の完了した吸着塔に LD ガスを通し、CO₂ を吸着分離する工程であり、通過ガス (CO, N₂ 主体) への CO₂ リークを防止するため、吸着は CO₂ 破過点 (飽和吸着点) に達する以前に工程を終了する。

(2) 減圧工程

吸着工程が終了した吸着塔を大気圧まで減圧する。

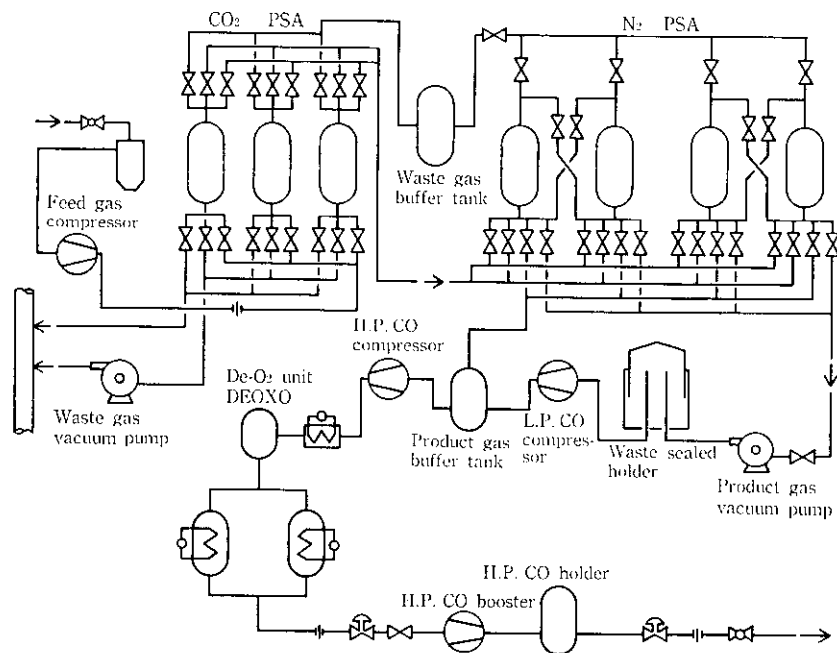


Fig. 4 Schematic flow of COPISA

(3) 排気工程

減圧後、吸着塔内ガスを大気圧以下に排気真空ポンプにより真空排気を行う排気工程。

(4) 排気バージ工程

減圧後、さらに CO_2 を含まないガスによりバージを行うことにより CO_2 の脱着再生を行う。この場合のバージガスには後述の脱 N_2 -PSA からの排ガス (waste gas) が用いられる。バージ工程中のガスの流れは以下のとおりとなる。

脱 CO_2 -PSA (吸着中) → 脱 N_2 -PSA (吸着中) → ウェストガスバッファタンク → 脱 CO_2 -PSA (排気バージ中) → 排気真空ポンプ

(5) 原料加圧工程

排気バージが終了、再生が完了した真空状態の吸着塔を、原料ガスにより吸着圧力までゆっくり加圧する原料加圧工程。

以上の (1)~(4) 工程により脱 CO_2 -PSA 吸着・再生サイクルが完結する。脱 CO_2 -PSA はサイクル構成上は 2 塔から運転可能であるが、実機においては 3 塔切替えとしている。

4.3 N_2 分離プロセス

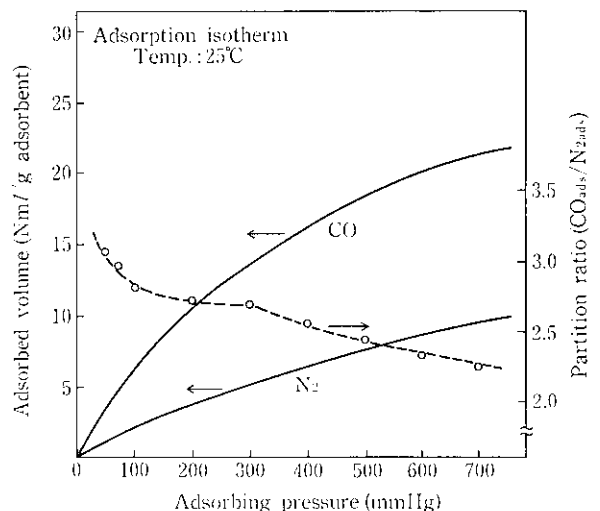
脱 CO_2 -PSA から送られるガスは原料 LD ガスから CO_2 を吸着除去したものであり、 CO 82%, N_2 16%, $\text{H}_2 + \text{O}_2$ 2% 程度の組成で脱 N_2 -PSA に送られる (Fig. 3)。脱 N_2 -PSA は Fig. 5 に示すごとく CO/N_2 比 2.5~3.0 程度の選択吸着性を有するゼオライト系吸着剤が充填されており、ガスの分圧比 ($\text{CO}:\text{N}_2=5:1$) との相乗効果により脱 N_2 -PSA には高濃度の CO が吸着される (1 次吸着工程) が、目的とする 98% 以上の高純度 CO を得るため、さらに製品 CO (98%) の一部を用いて 1 次吸着が完了した吸着塔のバージを行い、吸着 CO の純度を 98% まで高める (バージ工程)。

脱 N_2 -PSA においては通常の PSA とは逆に吸着側に製品ガスが得られるため、真空ポンプにより製品ガスの減圧回収を行う。

N_2 -PSA の吸着サイクルは以下のとおりである。

(1) 1 次吸着工程 (Fig. 6 ①)

脱 CO_2 -PSA からのガスを N_2 -PSA に通し、主として CO が

Fig. 5 Adsorption isotherm of de- N_2 PSA

スを吸着する工程であり、吸着側が製品ガスとなるため吸着は CO 破過点付近まで行われる。脱 N_2 -PSA を通過した N_2 , CO を主成分とするガスは、排気バージ工程の脱 CO_2 -PSA でバージガスとして使用される。

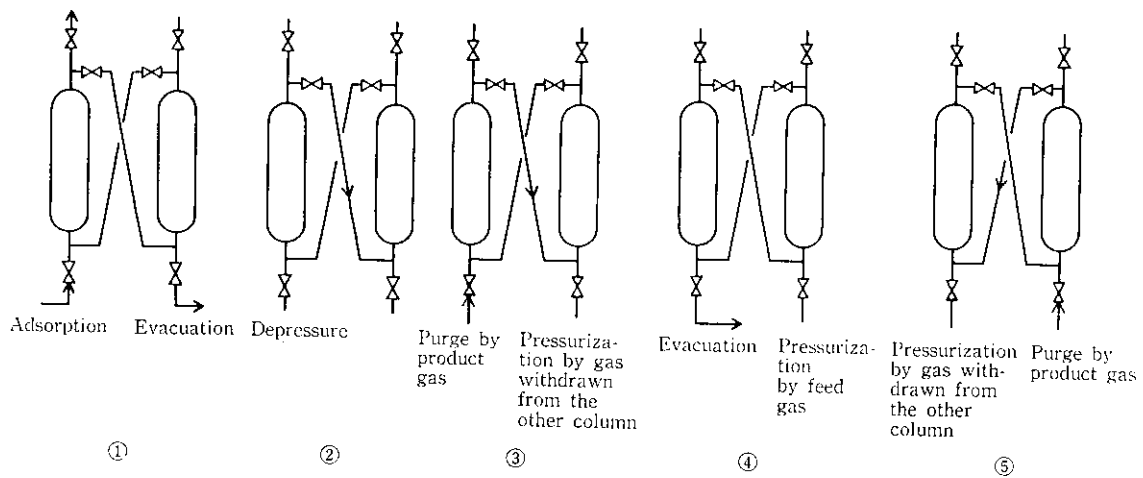
(LD ガス) → 脱 CO_2 -PSA (吸着工程) → 脱 N_2 -PSA (1 次吸着工程) → 脱 CO_2 -PSA (排気バージ工程) → 排気真空ポンプ → 排ガス母管

(2) 減圧工程 (Fig. 6 ②)

1 次吸着が終了した吸着塔内の残圧を、対となる排気工程が終了し、真空待機中の吸着塔内に放圧、回収する。

(3) バージ工程 (Fig. 6 ③)

減圧工程が終了した吸着塔に製品 CO の一部を流しバージを行うことにより、吸着された CO の濃度を設計の純度 (98%) まで上げる。バージに用いる CO は製品回収工程にある吸着塔から回収される製品 CO の一部を用い (Fig. 3)、バージ中の吸着塔を通

Fig. 6 Operation of de-N₂ PSA

過したバージガスは減圧工程と同じく対になった製品加圧中の吸着塔に回収される。この時の製品 CO ガスの流れは以下のようになる。

脱 N₂-PSA (製品回収中) → 製品回収真空ポンプ → 有水ホルダー → 製品 CO 圧縮機 (低圧) → 製品ガスバッファータンク → 脱 N₂-PSA (バージ工程) → 脱 N₂-PSA (製品加圧工程) → 製品 CO 圧縮機 (高圧) → 精製装置 → 製品 CO

(4) 製品回収工程 (Fig. 6 ④)

バージ工程が終了し、所定純度 (98%) の CO が吸着された吸着塔から、製品回収真空ポンプにより製品 CO を真空脱着し回収する。製品 CO ガスの流れは上記に示す通りであり、一部がバージガスとして使用され、残りが高圧 CO 圧縮機を通し精製装置に送られる。

(5) 製品加圧工程 (Fig. 6 ⑤)

製品回収が終了し、真空状態 (100~5 Torr) の吸着塔に、これと対となった吸着塔から吸着工程終了時の残ガス、次いでバージガスを導入し塔の加圧を行う。

以上のごとく脱 N₂-PSA は 2 基の吸着塔が対になって運転され、一方の吸着塔がバージ工程にあるとき、他の一方にバージガスを回収することにより CO 回収率を向上させている。このため N₂ 分離プロセスにおいては、吸着塔は最小単位として 4 基必要となる。

4.4 精製プロセス

N₂ 分離プロセスから回収された 98% 純度の CO から化学原料向けに微量酸素、水分を除去する工程である (O₂ < 1 ppm, H₂O < 10 ppm)。

(1) 脱酸素工程

CO からの微量酸素の除去は予熱後、触媒を用いて

$$\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$$

の反応により O₂ を CO₂ に転化する。生成した CO₂ は、CO が所定の純度 (98%) であれば不純成分として許容されるため、除去装置は不要である。

(2) 脱水工程

脱 N₂-PSA から回収される高純度 CO は水封式真空ポンプおよび有水ホルダーを経由する関係上水分飽和状態であるためモレキュラーシープスにより吸着除去を行う。

5 設備の仕様

水島に設置される COPISA の基本仕様は Table 1 のとおりであり、各機器仕様についてはほぼ千葉パイロットプラントに準じたものとなっている。Fig. 3 に本プラントの計画バランスを示す。

Table 1 Design points of COPISA

		Feed Gas	Product CO
Design volume (Nm ³ /h)		1 240	410
Design components	CO	≥ 71%	≥ 98%
	N ₂	≤ 14%	≤ 1.6%
	CO ₂	≤ 13%	≤ 0.4%
	O ₂	≤ 2%	≤ 1 ppm
	H ₂ O (Dew point)	sat.	≤ 10 ppm (D.P. < -60°C)

5.1 原料ガス圧縮機

原料 LD ガスの必要圧力は 0.5~1.5 kg/cm²・g であり、本設備では転炉ガス中のダストに対する耐久性および減量運転に対する適応性を考慮してオイルスクリー型圧縮機を使用し、圧縮過程でダストを除去する方式とした。

5.2 脱 CO₂-PSA

脱 CO₂-PSA に使用される吸着剤としては、CO₂ に対する吸着特性からゼオライト、活性炭などが使用可能であるが、本設備においては CO₂ 除去率の高い活性炭を用いている。

5.3 脱 N₂-PSA

脱 N₂-PSA に使用される吸着剤は、千葉パイロットプラントで CO/N₂ の選択吸着特性が確認されている天然ゼオライトを改質したものを使用している (Fig. 5 吸着特性参照)。

5.4 真空ポンプ

脱 CO₂-PSA の排気バージ工程および脱 N₂-PSA の製品回収工程はともに 50~100 Torr 程度の真空中で行われるが、これに使用する真空ポンプ (脱 CO₂-PSA の排気真空ポンプ、脱 N₂-PSA の製品

回収真空ポンプ)は、真空度、耐久性、シール性を考慮のうえ水封式真空ポンプを使用している。なお、プラントは $0.5 \sim 1.5 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{g}$ という低圧で吸着を行うため圧縮動力は小さく、消費動力の約 70% は真空ポンプにより占められる。

5.5 運転制御方法

本プラントは 100% 負荷 ($410 \text{ Nm}^3/\text{h}$) に対して、90%, 80%, 60%, 40% の各減量運転モードが設定されており、各 PSA 1 サイクル当りの吸脱着量は一定であることから、減量運転は Table 2 のごとく吸脱着のサイクルタイムの延長により行われる。本プラントは約 300 m 離れた酸素工場中央操作室から遠隔運転されており、運転状態に CRT 画面により監視されている。

Table 2 Operation modes of COPISA

Operation modes (%)	Product CO (Nm^3/h)	Cycle time (s)
100	410	120
90	369	133
80	328	150
60	246	200
40	164	300

6 適用法規

COPISA は $10 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{g}$ 未満で運転されるため、通常は高圧ガス取締法の適用は受けないが、本設備の場合、製品 CO が最終的に $40 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{g}$ に昇圧されるため同法の適用を受けている (ガス設備)。

また三菱瓦斯化学(株)への高圧パイプラインは高圧ガス取締法以外に石油コンビナート等災害防止法 (石炭法) の連絡導管の適用を受けるとともに、道路横断部分は道路法の適用も受けている。今回の場合、道路横断部分は建設省の指導により地下埋設となったが、石炭法の規定により点検可能な構造とする必要があり、大口徑の保護管を使用した二重管方式を採用した。今後、コンビナート工場間の資源、エネルギーなどの共同利用を推進するにあたり、連絡導管を例にとっても、コンビナート地区の地下は既設配管などにより飽和状態となっている所が多く、関係諸法令間の調整、弾力的運用が望まれる。

7 運転状況

本設備は昭和 60 年 7 月より稼動しており、原料 LD ガス組成、製品 CO ガス組成の推移例を Fig. 7 に示す。原料 LD ガス組成は吹錬タイミングごとに変動が見られるが、98% 以上の製品 CO 純度が維持されている。CO 以外の不純成分は N_2 が主体であり、この点で不純成分に CO_2 の多い COSORB 法と異なっている。運転上注意すべき点としては、本設備は通常の PSA と異なり、吸着側が製品ガスとなり、真空減圧により製品ガスを回収するため、

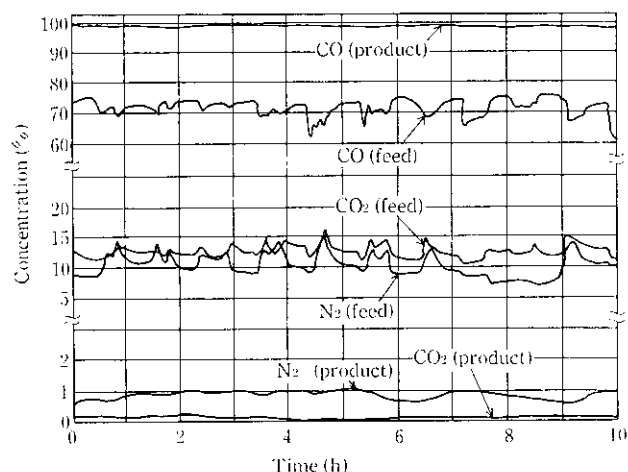
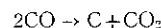


Fig. 7 Changes in feed gas and product gas compositions

PSA 切替弁のリークが製品純度の低下に直結する点で管理に注意が必要である。

また脱酸素装置では、装置入側の CO 予熱器でのガス温度が高過ぎる場合は、



の分解反応によりカーボンが析出することが有るため、温度管理に注意を要する。また脱酸素触媒は一般に PSA 本体に比べガス中の微量成分の影響を受け易いため、触媒に応じた前処理が必要となることが有る。

本プラントにおける CO 回収率 (原料ガス中の CO に対する製品高純度 CO の割合) は、Fig. 3 のガスバランスより約 45% 程度であり、未回収の CO は排ガスとして排出される。このため本プラントの排ガスは 1700 kcal/Nm^3 程度の発熱量を有しており、LD ガス母管に回収することにより燃料として再利用されている。なお、COPISA システムでは原料 LD ガス中の CO 濃度の上昇にともない CO 回収率が向上し、千葉パイロットプラントの場合、原料ガス CO 濃度 80~85% に対して 60% 以上の回収率を達成している。

8 結 言

水島に一酸化炭素分離精製装置を設置することにより、隣接する化学工場に対し高純度 CO のパイプライン供給を開始した。本装置は第 1 段階に活性炭などの CO_2 吸着剤、段 2 段階にゼオライトなどの CO 吸着剤を各々用いることにより、物理的特性の類似した CO, N_2 混合ガスから 98% の高純度 CO の分離、精製を可能としたものであり、原料 LD ガス中の CO に対する回収率は約 45% となる。本計画は製鉄所側の新プロセス開発と、化学工場側の新規 CO 需要の結合により実現したものであり、コンビナートの今後の方向の 1 つを示すとともに、製鉄所副生ガスの高付加価値利用に途を開くものである。

参 考 文 献

- 1) 桜谷敏和, 藤井徹也, 矢治源平, 松本隆郎, 松井滋夫, 林 茂樹: 川崎製鉄技報, 17 (1985) 2, 135-139
- 2) 桜谷敏和: 「製鉄所副生ガスからの高純度 CO ガスの分離」, 第 17 回化学工学講習会テキスト, 化工協会, (1984) 11 月

- 3) 桜谷敏和: 鉄と鋼, 70 (1984) S 256, S 942
- 4) 広島通商産業局水島地区産業間共同エネルギー対策検討委員会編: 「昭和 57, 58 年度水島地区産業間共同エネルギー対策推進調査報告書」, (1984)